

《定量分析化学》知识点整理

来自 Xzonn 的小站

更新于 2020-11-13 13:14 · 渲染于 2021-01-11 15:29



目录

第 1 章 绪论	1	第 5 章 氧化还原滴定法	11
1.1 定量分析过程	1	5.1 氧化还原反应的方向和程度	11
1.2 定量分析方法	2	5.2 氧化还原反应的速率	12
1.3 容量分析法概述	2	5.3 氧化还原滴定	12
第 2 章 误差与分析数据处理	2	5.4 常用氧化还原滴定法	12
2.1 有关误差的一些基本概念	2	第 6 章 沉淀重量法与沉淀滴定法	14
2.2 随机误差的分布	3	6.1 沉淀的溶解度及其影响因素	14
2.3 有限数据的统计处理	3	6.2 沉淀重量法	14
2.4 测定方法的选择与测定准确度的提高	4	6.3 沉淀滴定法	15
2.5 有效数字	5	第 7 章 紫外 - 可见吸光光度法	15
第 3 章 酸碱平衡与酸碱滴定法	6	7.1 吸光光度法的基本原理	16
3.1 酸碱反应及其平衡常数	6	7.2 光度分析的方法和仪器	17
3.2 酸度对弱酸 (碱) 型态分布的影响	6	7.3 吸光光度法的灵敏度与准确度	17
3.3 酸碱溶液的 浓度计算	6	7.4 显色反应与分析条件的选择	17
3.4 酸碱缓冲溶液	8	7.5 吸光光度法应用于定量分析	18
3.5 酸碱滴定法的基本原理	8	第 9 章 其它常用仪器分析方法	19
3.6 酸碱滴定法的应用	9	9.1 分子荧光和磷光分析法	19
第 4 章 络合滴定法	10	期末总结	20
4.1 络合平衡	10	1 络合、氧还、沉淀溶解平衡的基本知识	20
4.2 络合滴定基本原理	10	2 络合、氧还、沉淀滴定分析方法	20
4.3 混合金属离子的选择性滴定	11	3 吸光光度法	20
4.4 络合滴定的方式与应用	11		

第 1 章 绪论

1.1 定量分析过程

- 样品的分类:
 - 按试样量大小:
 - 按待测组分含量: 常量组分 > 1%, 微量组分 0.01 ~ 1%, 痕量组分 < 0.01%。
- 测定结果的准确度: 测定值与“真值”接近的程度。定量表征参数: 误差。绝对误差 $E_a = \bar{x} - T$, 相对误差 $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$ 。

表 1 按试样大小对样品分类

	固体试样质量 (mg)	液体试样体积 (mL)
常量	> 100	> 10
半微量	10 ~ 100	1 ~ 10
微量	< 10	< 1

1.2 定量分析方法

- 化学分析法：以化学反应为基础，依据实验测定的重量或体积，利用化学计量关系来确定试样中某成分含量的方法。优点：不需要标准物质，准确度高（ E_r 约 0.1 ~ 0.2%）；缺点：操作步骤长，费时。适用于常量组分。
- 仪器分析法：光化学、电化学、质谱法、热分析法、放射分析法等。优点：灵敏度高。缺点：准确度高（ E_r 约 1 ~ 5%）。适用于微量组分。

1.3 容量分析法概述

- 容量分析对反应的要求和滴定方式：按一定的反应式定量进行（99.9%以上）；快（或通过加热、加入催化剂）；有适当的方法确定终点（指示剂）。
- 基准物质：用以直接配制标准溶液或标定溶液浓度的物质。组成与化学式相符；试剂纯度 > 99.9 %；稳定。
- 标准溶液：具有准确浓度的溶液。配制方法：直接配制；标定法配制。
- 常用容量分析仪器：容量瓶（量入式）；移液管，滴定管（量出式）。
- 校准方法：绝对校准；相对较准（移液管与容量瓶）。
- 称大样：一次称量，多次使用；减少称量误差。称小样：独立称量，分别滴定。

第 2 章 误差与分析数据处理

2.1 有关误差的一些基本概念

- 准确度：测定值与“真值”接近的程度。精密度：同一条件下几次平行分析结果相互接近的程度。精密度是保证准确度的先决条件；精密度好，不一定准确度高。
- 真值：客观存在的真实值不可能准确知道，往往用“标准值”代替真实值，是指采用多种可靠的分析方法、由具有丰富经验的分析人员经过反复多次测定得出的比较准确的结果。
- 误差：表示测定值与真实值的差异。绝对误差 $E_a = \bar{x} - T$ ，相对误差 $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$ 。
- 偏差：衡量精密度高低的尺度，表示一组平行测定数据相互接近的程度。
- 系统误差：具单向性、重现性，为可测误差。可能的产生原因和消除方法：
 - 方法误差：溶解损失、终点误差——用其他方法校正。
 - 仪器误差：刻度不准——校准（绝对、相对）。
 - 试剂误差：不纯——做空白实验。
 - 操作误差：颜色观察——对照，多练习。对照实验：标准方法、标准样品。
- 随机误差：不可避免，服从统计规律。
- 过失：可避免，由粗心大意引起。例：指示剂的选择错误，需重做实验。

2.2 随机误差的分布

- 频率分布：以频率密度和相应的组值范围作图得到频率密度直方图。
- 正态分布 $N(\mu, \sigma)$ ：小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，特大误差概率极小；正、负误差出现的概率相等。
 - μ 是总体均值，即无限次测定所得数据的平均值，相应于曲线最高点的横坐标值，表现无限个数据的集中趋势，当没有系统误差时是真值。
 - σ 是总体标准差，是曲线两转折点距离的一半，表征数据分散程度。 σ 小数据集中。
 - $x - \mu$ 表示随机误差。若以 $x - \sigma$ 为横坐标，则曲线最高点对应的横坐标为 0，这是表示随机误差的正态分布曲线。
 - u 定义为 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$ ，这样的分布是标准正态分布 $N(0, 1)$ ，与 σ 大小无关。
 - 随机误差在某一区间内出现的概率可以由 u 积分得到。

2.3 有限数据的统计处理

2.3.1 数据的集中趋势和分散程度的表示——对 μ 和 σ 的估计

- 数据的集中趋势：
 - 样本平均值 $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{a}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ，当 $n \rightarrow +\infty$ 时 $\bar{x} \rightarrow \mu$ 。
 - 中位数 \tilde{x} ：将数据按大小排列位于正中间的数。
- 数据的分散程度：
 - 极差 $R = x_{\max} - x_{\min}$ 。相对极差： $\frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$ 。
 - 平均偏差 \bar{d} ：各次测量值对样本的偏差为 $d_i = x_i - \bar{x}$ ，平均偏差是 $\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$ ，相对平均偏差是： $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$ 。
 - 样本标准差 $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ ，其中 $n-1$ 称为自由度，常用 f 表示。 s 表示有限次测量对 \bar{x} 的偏离， σ 表示无限次测定的情况。
 - 相对标准差 (RSD) 也称变异系数，用百分率表示 $RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ 。
 - 平均值的标准差： $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ ，对有限次测定 $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ 。平均值的标准差比单次测定的标准差更好，增加测定次数，可使平均值的标准偏差减小。 $n > 5$ 变化较慢，而当 $n > 10$ 时，变化很小，进一步增加测定次数，对提高分析结果可靠性并无更多贡献。实际中，一般作 4~6 次平行测定即可。

2.3.2 总体均值的置信区间——对 μ 的区间估计：

- t 分布曲线：在有限次测定时 σ 未知，用 t 值代替 u 值， $t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$ 。这时随机误差是 t 分布，随自由度变化，当 $n \rightarrow \infty$ 时 $s \rightarrow \sigma$ ， $t \rightarrow u$ ，曲线成为标准正态分布曲线。
- t 出现在 $[-t_{\alpha}(f), t_{\alpha}(f)]$ 区间的概率为 $1 - \alpha$ (又称置信度)，可用 p 表示。置信度为 $(1 - \alpha) \times 100\%$ 的

μ 的置信区间是 $\left(\bar{x} - t_{\alpha}(f) \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{\alpha}(f) \frac{s}{\sqrt{n}} \right)$, 此区间有 $(1 - \alpha) \times 100\%$ 的可能包含 μ 。

• 对于经常分析的某类试样可认为 σ 已知, 此时 μ 的置信区间为 $\left(\bar{x} - u_{\alpha}(f) \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + u_{\alpha}(f) \frac{s}{\sqrt{n}} \right)$ 。

2.3.3 显著性检验:

- σ 已知, u 检验法: 提出假设 $\mu = \mu_0$, 计算 $u = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma} \sqrt{n}$ 。给定显著水平 α , 查表中 $f \rightarrow \infty$ 对应的 t 值 (即 u) 与 $u_{\text{计算}}$ 比较, $|u_{\text{计算}}| > u_{\text{表}}$ 时拒绝假设。
- σ 未知, t 检验法: 提出假设 $\mu = \mu_0$, 计算 $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s} \sqrt{n}$ 。给定显著水平 α , 查表中 f 对应的 t 值与 $t_{\text{计算}}$ 比较, $|t_{\text{计算}}| > t_{\text{表}}$ 时拒绝假设。
- 两组结果的显著性检验:
 - F 检验法检验标准差是否相等: 用 $F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$ 检验是否服从 F 分布, 先假设 $\sigma_1 = \sigma_2$, 查表 $F_{\alpha}(n_{\text{大}} - 1, n_{\text{小}} - 1)$, 若 $F_{\text{计算}} > F_{\text{表}}$ 则拒绝假设。
 - t 检验法检验均值是否相等若 $\sigma_1 = \sigma_2$, 则假设 $\mu_1 = \mu_2$, 计算 $t = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$, 其中 s_p 为合并标准差, $s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$ 。查表得 $t_{\alpha}(n_1 + n_2 - 2)$, $|t_{\text{计算}}| > t_{\text{表}}$ 时拒绝假设。

2.3.4 异常值的检验:

- Q 检验法: 测定值按大小顺序排列, 计算测定值的极差 R 、可疑值与其相邻值之差的绝对值 $|d|$, 求出 $Q_{\text{计算}} = \frac{|d|}{R}$, 查表。若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$ 则为异常值。
- Grubbs 检验法: 测定值按大小排列, 计算 \bar{x} 和标准偏差 s , 求出 $G_{\text{计算}} = \frac{x_{\text{out}} - \bar{x}}{s}$, 查表。若 $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$ 则为异常值。

2.4 测定方法的选择与测定准确度的提高

2.4.1 误差的传递

- 每一步测量都有误差, 各测量值对最终分析结果的影响称为误差的传递。误差传递的方式取决于误差的性质 (系统误差或随机误差), 取决于分析结果与测量值之间的化学计量关系 (计算式)。
- 标准偏差的传递公式: $S_N = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 s_x^2 + \dots}$; 相对标准偏差传递公式: $\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x} \right)^2 s_x^2 + \dots}$ 。
- 分析结果标准差计算: 加减计算 $s^2(R) = k_a^2 s^2(A) + \dots$; 乘除运算 $\frac{s^2(R)}{R^2} = \frac{s^2(A)}{A^2} + \dots$ 。

2.4.2 误差的分配

- 误差的分配: 分析结果的误差要求一旦确定, 在设计实验时就需要对各直接测量值的误差提出要求, 称为误差的分配。例如: 若要求滴定分析结果的相对误差小于 0.3%, 那么试样称量、体积测量和终点误差一般各分配 0.1%; 取样量不小于 0.2 g、滴定剂体积不小于 20 mL。

2.4.3 测定结果准确度的提高：

- 选择合适的分析方法：根据待测组分的含量、性质、试样的组成及对准确度的要求选择方法。含量多的组分采用化学分析法，含量少的组分采用仪器分析法。常量组分抗干扰——络合 → 氧还。多组分测量——重量法 + 滴定法组合。
- 减小测量误差：取样量、滴定剂体积等。
- 平行测定 4~6 次，使平均值更接近真值；
- 消除系统误差：通过显著性检验确定有无系统误差存在；找出原因，对症解决。具体方案：
 - 对照试验：做“标样”；方法对照：采用其他可靠的分析方法与所选方法同时测定某一试样，进行对照试验；加标回收法：向试样中加入已知量的待测组分，进行对照试验，看加入的待测组分是否能定量地回收。
 - 空白试验：用于扣除由试剂（包括蒸馏水）和器皿带进杂质所造成的系统误差。在不加试样的情况下，按照与试样分析相同的操作手续和条件进行测定，所得结果称为空白值。然后从试样分析结果中扣除空白值。空白值一般不应过大，否则应提纯试剂和改用适当的器皿。
 - 校准仪器。
 - 分析结果的校正。

2.5 有效数字

- 测量结果不仅反映量的大小，而且还表达其不确定程度。每个数据只有最后一位是不确定数字。
- 有效数字包括全部可靠数字及一位不确定数字。几项规定：
 - 数字前 0 不计，数字后计入：0.02450（4 位）。
 - 数字后的 0 含义不清楚时，最好用指数形式表示： $1000 \rightarrow 1.0 \times 10^3$ （2 位）。
 - 自然数可看成具有无限多位数（如倍数关系、分数关系）；常数亦可看成具有无限多位数，如 π , e 。
 - 数据的第一位数大于等于 8 的，运算中可多计一位有效数字，如 95.2%。
 - 对数与指数的有效数字位数按尾数计。如： $10^{-2.34}$ （2 位）。
 - 误差、偏差只需保留 1~2 位；与平均值匹配。
 - 化学平衡计算中，结果一般为两位有效数字（由于 K 值一般为两位有效数字）。
 - 常量分析法一般为 4 位有效数字（ $E_r \approx 0.1\%$ ），微量分析为 2 位。
- 数据运算规则：
 - 加减法：结果的绝对误差应不小于各项中绝对误差最大的数，与小数点后位数最少的数一致。应先计算，后修约。
 - 乘除法：结果的相对误差应与各因数中相对误差最大的数相适应，与有效数字位数最少的一致。
 - 复杂运算（对数、乘方、开方等）：进行左右计算。例如 $\text{pH} = 5.02$ ，求 $[\text{H}^+]$ ，可求 $\text{pH} = 5.31, 5.33$ 时的值确定位数。
 - 修约规则（按统计学规定）：四舍六入五成双。例如，要修约为四位有效数字时，尾数 ≤ 4 时舍， $0.52664 \rightarrow 0.5266$ ；尾数 ≥ 6 时入， $0.36266 \rightarrow 0.3627$ ；尾数 = 5 时，若后面数为 0，舍 5 成双： $10.2350 \rightarrow 10.24$ ， $250.650 \rightarrow 250.6$ 。若 5 后面还有不是 0 的任何数皆入： $18.0850001 \rightarrow 18.09$ 。通常四舍五入。
 - 报告结果：与方法精度一致，由误差最大的一步确定。

第3章 酸碱平衡与酸碱滴定法

3.1 酸碱反应及其平衡常数

- 活度 $a = \gamma c$, 其中 γ 为活度系数, c 为溶液的实际浓度。
- Debye-Hückel 公式: $-\lg \gamma_i = \frac{0.5115 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$, 适用于 $I < 0.1 \text{ mol/L}$; Davis 公式适用于 $I > 0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 离子强度 $I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$ 。
- 活度系数 γ 与离子强度 I 的近似关系: I 越大, 电荷数越多, γ 越小。
- 一元弱酸碱的解离反应:
 - 活度常数 K_a (只与 t 有关), 浓度常数 K_a^c (与 t 、 I 有关), 混合常数 K_a^M (与 t 、 I 有关)。
 - 除计算标准缓冲溶液的 pH 时用到 K_a^c 外, 其它均采用 K_a 处理平衡浓度之间的关系; 离子强度较高时, 应采用 $I = 0.1$ 的 K_a^M , 如第四章络合滴定。
- 水的离子自递反应: 中性水的 $\text{pH} = \text{pOH}$, 通常在室温下进行测定。
- 多元酸碱的解离反应。

3.2 酸度对弱酸(碱)型态分布的影响

- 一元弱酸中各种形态的分布:
 - $\text{HA} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$, $c(\text{HA}) = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$, $x(\text{HA}) = \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$ 。
 - $x(\text{A}) = \frac{[\text{A}]}{c} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$, $x(\text{HA}) + x(\text{A}) = 1$, “ x ” 将平衡浓度与分析浓度联系起来。
- 多元弱酸中各种形态的分布
 - $x(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$, $x(\text{HA}^-) = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$,
 $x(\text{A}^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$ 。

3.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算

- 等量关系 (以 HAc 为例):
 - 物料平衡: 各物种的平衡浓度之和等于其分析浓度。 ($c = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$)
 - 电荷平衡: 溶液中正离子所带正电荷的总数等于负离子所带负电荷的总数 (电中性原则)。 ($[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$)
 - 质子条件: 溶液中酸失去质子的数目等于碱得到质子的数目。 ($[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$)
- 质子条件式的写法 (例: $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$):
 - 先选零水准 (大量存在、参与质子转移的物质)。
 - 将零水准得质子后的形式写在等式的左边, 失质子后的形式写在等式的右边。
 - 有关浓度项前乘上得失质子数。
 - 特点: 零水准的物质本身不出现, 不参与质子转移的物质不出现。
- 一元弱酸 (HA) 的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 零水准: H_2O 、HA。

- 质子条件式: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$, 代入平衡关系式 $[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$, 精确表达式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w}$.
- 若 $K_a \cdot c_a > 20K_w$, 可忽略 K_w 得近似式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(c_a - [\text{H}^+])}$.
- 若 $\alpha < 0.05$, 即 $K_a < 2.5 \times 10^{-3} c_a$, 则 $c_a - [\text{H}^+] \approx c_a$, 得最简式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$.
- 共轭酸碱体系的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 零水准: H_2O 、 HA 、 A^- .
 - $[\text{H}^+] + [\text{HA}]_{\text{A}^-} = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]_{\text{HA}}$. $c_a = [\text{HA}]_{\text{HA}} + [\text{A}^-]_{\text{HA}}$. 代入整理得 $[\text{HA}] = c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$.
 - 精确式 $[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} K_a$. 近似式按酸碱性略去 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$, 最简式均略去.
 - 计算方法: 先按最简式计算 $[\text{H}^+]$, 再将 $[\text{OH}^-]$ 或 $[\text{H}^+]$ 与 c_a 或 c_b 比较, 看忽略是否合理.
- 强酸强碱的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 质子条件: $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) + [\text{OH}^-]$, 一般情况 $c(\text{HCl}) > 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 略去水的酸性, $[\text{H}^+] = c(\text{HCl})$.
- 强碱 + 弱碱的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 质子条件 $[\text{H}^+] + [\text{HA}] + c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-]$, $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH}) + \frac{K_b \cdot c_b}{K_b + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$, 碱性条件略去水电离的 H^+ . 若 $[\text{HA}] \ll c(\text{NaOH})$, 则得到最简式 $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$. 计算式先按最简式计算再比较.
- 多元酸碱的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 以二元酸为例, 精确式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{2K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)}$, 若 $\frac{2K_{a2}}{[\text{H}^+]} \leq 0.05$, 此项略去, 近似式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}$.
- 两性物溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算:
 - 以 HA^- 为例, 精确式 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}}}}$.
 - 若 $K_{a1} \gg K_{a2}$, 则 $[\text{HA}^-] \approx c(\text{HA}^-)$, 又 $K_{a2} \cdot c(\text{HA}^-) > 20K_w$, 得近似式 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} \cdot c(\text{HA}^-)}{1 + \frac{c(\text{HA}^-)}{K_{a1}}}}$.
 - 若 $\frac{c(\text{HA}^-)}{K_{a1}} > 20$, 略去 1, 得最简式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$.
 - 氨基酸的等电点: 在一定 pH 条件下某种氨基酸接受或给出质子的程度相等, 分子所带的净电荷为零, 此时溶液的 pH 值就称为该氨基酸的等电点.
 - 氨基酸等电点计算: 中性氨基酸 $\text{pI} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \text{pK}_2$, 酸性氨基酸 $\text{pI} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \text{pK}_{\text{R-COO}^-}$, 碱性氨基酸 $\text{pI} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{R-NH}_2} + \text{pK}_2$.
- 弱碱 A^- + 弱酸溶液 HB 的 pH 计算 ($K_a(\text{HA}) > K_a(\text{HB})$). 最简式 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{HB}) \cdot K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HB})}{c(\text{A}^-)}}$.

- 酸碱溶液 pH 计算要点总结：首先判断是什么体系，弱酸弱碱、两性物质先判断条件再确定用近似式或最简式；混合酸碱、共轭酸碱先用最简式计算再看是否合理。

3.4 酸碱缓冲溶液

- 缓冲容量： $\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$ ，使 1 L 溶液的 pH 增加 dpH 时所需强碱 db mol。
 - HA - A⁻ 体系：HA(c) + OH⁻(b)，质子条件 $[H^+] + b = [A^-] + [OH^-]$ 。换算得 $\beta = 2.3 \left\{ [H^+] + [OH^-] + \frac{cK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right\}$ 。
 - $\beta = \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} + \beta_{HA-A^-}$ 。强酸 $\beta_{H^+} = 2.3[H^+]$ (pH < 3)，强碱 pH < 11，共轭酸碱 $\beta_{HA-A^-} = 2.3cx_1x_0$ 。
 - 共轭体系缓冲容量的特点： β 正比于 c；当 $[H^+] = K_a$ 时 $\beta_{\max} = 0.575c$ ；缓冲范围 $pK_a \pm 1$ 。
- 缓冲溶液的选择：
 - c 较大 (0.01 ~ 1 mol/L)，有较大的缓冲能力，pH $\approx pK_a$ ，即 $c_a : c_b \approx 1 : 1$ 。
 - 不干扰测定：例如 EDTA 滴定 Pb²⁺ 时不用 HAc - Ac⁻ 控制 pH。
- 缓冲溶液的配制：按比例加入 HA 和 A⁻；[H⁺] 大则加过量 A⁻；有 HA 可加 NaOH 中和。
- 缓冲溶液浓度的计算方法有：缓冲容量法、缓冲溶液 pH 计算式法，及摩尔分数法。
 - 缓冲容量法（引入酸碱均适用）：根据引入的酸碱求 β ，根据所需 pH 求总浓度 c，按照 x_0 与 x_1 的比值配成总浓度为 c 的缓冲溶液。
 - 缓冲溶液 pH 计算式法（确定引入酸或碱）：按所需 pH 求 $\frac{c_a}{c_b}$ ；按引入的酸碱量 Δc_a 及 pH 变化限度计算 c_a 和 c_b ；根据 c_a 和 c_b 及所需溶液体积配制溶液。
- 标准缓冲溶液的 pH 是实验测定的，计算时应做活度校正。

3.5 酸碱滴定法的基本原理

3.5.1 一元酸碱滴定体系的处理

- 一元强酸强碱的滴定：滴定过程存在 pH 的突跃。
 - 滴定前 $[H^+] = 0.1000 \text{ mol/L}$ ，pH = 1.00。
 - 从滴定开始到终点前，-0.1 % 时， $[H^+] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，pH = 4.30。
 - 滴定终点时 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，pH = 7.00。
 - 滴定终点后 +0.1 % 时， $[H^+] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ，pH = 9.70。
 - 浓度增大 10 倍，突跃增加 2 个 pH 单位。
- 常用的滴定反应终点指示方法：
 - 目视滴定法：即指示剂法，看颜色变化。方便、简单，有主观因素、满足一定的准确度。
 - 电位滴定法：电位变化曲线，求一阶导数。客观、准确，依赖仪器、复杂。
 - 光度滴定法：吸光度值随滴定体积的变化曲线，外推两条直线的交叉点。客观、准确，依赖仪器、复杂。
- 酸碱指示剂： $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ 。
 - 原理：指示剂分子的酸形和碱形具有不同的颜色。
 - 指示剂的变色范围：甲基橙：酸红碱黄中间橙。甲基红 + 溴甲酚绿：由于颜色互补使变色间隔变窄，变色敏锐。

- 影响指示剂变色间隔的因素:
 - 指示剂用量: 宜少不宜多, 看清颜色即可。
 - 温度: 温度影响 pK_a , 影响变色间隔, 一般应室温滴定。
 - 盐类: 离子强度影响 pK_a 。
- 弱酸弱碱滴定
 - 突跃处位于弱碱性, 只能选酚酞作为指示剂。
 - 滴定前 $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$, 计量点前 $[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a$, 计量点 $[OH^-] = \sqrt{K_b c}$, 计量点后 $[OH^-] = c(NaOH) + [HA]$ 。

3.5.2 多元酸碱滴定体系

- 多元酸能分步滴定的条件: 被滴的酸足够强, $c \cdot K_{a1} \geq 10^{-8}$; $\Delta \lg K_a$ 足够大。
- 指示剂的选择: c 增大不改变 $\Delta \lg K_a$, 但可增大第二个突跃。

3.5.3 终点误差

- 代数法计算终点误差一般公式: $E_t = \frac{n(\text{过量或不足的滴定剂})}{n(\text{计量点应加入的滴定剂})}$ 。
- 强碱滴定强酸: 终点附近 $E_t = \frac{c_{ep}(NaOH) - c_{ep}(HCl)}{c_{sp}(HCl)}$ 。
- 强碱滴定弱酸: 终点附近 $E_t = \frac{c_{ep}(NaOH) - c_{ep}(H^+)}{c_{sp}(HA)} - x_{ep}(HA)$ 。
- 多元酸分步滴定误差公式: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a1}/K_{a2}}}$ 。
- $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{c_{sp} K_t}}$ 。
- K_t : 滴定反应常数。如 $OH^- + HA \rightleftharpoons H_2O + A^-$, $K_t = \frac{K_a}{K_w}$ 。计算式为滴定一元弱酸 (弱碱) 体系的终点误差一般公式, 并不能用于强酸 (碱) 相互滴定的体系。
- 误差公式将误差与滴定反应常数、被滴定物浓度、确定终点的误差联系起来, 非常直观。目视指示剂变色约有 ± 0.3 pH 的出入。
- 应用: 计算终点误差; 计算突跃范围 ($pH_{sp} \pm \Delta pH$); 判断酸碱滴定的可行性。
 - 若 $\Delta pH = \pm 0.3$, $E_t \leq \pm 0.2\%$, 则 $c \cdot K_a \geq 10^{-8}$ 。

3.6 酸碱滴定法的应用

- 酸碱标准溶液的配制与标定: $c \approx 0.1$ mol/L。未知样先粗测, 定量稀释至约 0.1 mol/L。
 - 酸标准溶液配制: 用市售酸稀释。标定: Na_2CO_3 (甲基橙或甲基红 + 溴甲酚绿) 或硼砂 (甲基红)。
 - 碱标准溶液配制: 饱和 NaOH 用除去 CO_2 的去离子水稀释。标定: 邻苯二甲酸氢钾 (酚酞, 称小样) 或草酸 (酚酞, 称大样)。保存: 浓溶液装在带碱石灰的瓶中从虹吸管中取, 稀溶液注意用橡皮塞塞紧。
- CO_2 对酸碱滴定的影响:
 - NaOH 试剂中或水中含 CO_2 , 有机酸标定 / 测定 (酚酞) 若条件保持一致, 则对结果无影响。测定 $HCl + NH_4^+$ 中的 HCl 时 (甲基红、甲基橙) 测得的 $c(HCl)$ 偏低。
 - NaOH 标准溶液在保存过程中吸收 CO_2 , 甲基红、甲基橙对结果无影响, 酚酞测得的 HCl 偏高。

- CO_2 对反应速度的影响: H_2CO_3 分解慢, 用甲基橙为指示剂时需剧烈摇动。
- 应用示例: 混合碱的滴定 (双指示剂法); 铵盐中氮的测定 (酚酞); 有机含氮化合物中氮的测定 (蒸馏法); 磷的测定 (常量); 硼酸的测定 (酚酞)。

第 4 章 络合滴定法

4.1 络合平衡

- $\text{M} + \text{Y} = \text{MY}$, 其中 M 为金属离子, Y 为 EDTA。
- 络合反应体系存在副反应, $c_{\text{M}} = [\text{M}'] + [(\text{MY})']$, $c_{\text{Y}} = [\text{Y}'] + [(\text{MY})']$, 其中 $[(\text{MY})']$ 为滴定产物所有形式浓度之和, $[\text{M}']$ 、 $[\text{Y}']$ 表示未参与主反应的各种含 M (Y) 形式的总浓度。
- 副反应系数 $\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]}$, $\alpha_{\text{Y}} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]}$, $K'(\text{MY}) = \frac{\alpha_{\text{MY}}}{\alpha_{\text{M}}\alpha_{\text{Y}}} \cdot K(\text{MY})$ 。
- 稳定常数 $K(\text{MY}) = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]}$, $K_{\text{不稳}} = \frac{1}{K}$ 。累积稳定常数 $\beta_i = K_1 K_2 \cdots K_i$ 。
- 金属离子的副反应系数 $\alpha_{\text{M(L)}} = 1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \cdots + \beta_n [\text{L}]^n$ 。
- 多个副反应同时存在时, $\alpha_{\text{M}} = \alpha_{\text{M(A}_1\text{)}} + \alpha_{\text{M(A}_2\text{)}} + \cdots + \alpha_{\text{M(A}_n\text{)}} - (n - 1)$ 。
- 络合物的条件稳定常数: $\lg K'(\text{MY}) = \lg K(\text{MY}) - \lg \alpha_{\text{Y}} - \lg \alpha_{\text{M}}$ 。

4.2 络合滴定基本原理

- 滴定曲线:
 - 滴定终点前按剩余 M' 浓度计算。
 - 滴定终点时按近似式 $[\text{M}']_{\text{sp}} = [\text{Y}']_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{c_{\text{sp}}(\text{M})}{K'(\text{MY})}}$, 或 $(\text{pM}')_{\text{sp}} = \frac{1}{2}(\lg K'(\text{MY}) - \lg c_{\text{sp}}(\text{M}))$ 。
 - 滴定终点后按过量 Y' 浓度计算。
- 金属指示剂要求在适合的 pH 下络合物与指示剂颜色不同, 反应快、可逆性好, 稳定性适当 ($K'(\text{MIn}) < K'(\text{MY})$)。
 - 若 $K'(\text{MIn}) > K'(\text{MY})$, 则封闭指示剂 (指示剂的封闭现象); 若 $K'(\text{MIn})$ 太小, 不灵敏, 终点提前。
 - 指示剂的僵化现象: PAN 溶解度小, 需加乙醇或加热。
 - 指示剂的氧化变质现象: EBT、Ca 指示剂与 NaCl 配成固体混合物。
- 终点误差计算: $E_t = \frac{[\text{Y}']_{\text{ep}} - [\text{M}']_{\text{ep}}}{c_{\text{sp}}(\text{M})} = \frac{10^{\Delta \text{pM}} - 10^{-\Delta \text{pM}}}{\sqrt{K'(\text{MY}) \cdot c_{\text{sp}}(\text{M})}}$ 。
 - 判断能否准确滴定: 当 $\Delta \text{pM} = 0.2$, $E_t \leq 0.1\%$ 时计算得 $K'(\text{MY}) \cdot c_{\text{sp}}(\text{M}) \geq 10^6$ 。
- 单一金属离子滴定的适宜 pH 范围:
 - 最高酸度 (最低 pH): 保证一定的 $K'(\text{MY})$, 以准确滴定。
 - 最低酸度 (最高 pH): 以不生成氢氧化物沉淀为限。
- 缓冲溶液的选择与配置:
 - 合适的缓冲 pH 范围, $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ 。
 - 足够的缓冲能力: 缓冲物质浓度计算。
 - 不干扰金属离子的测定。

4.3 混合金属离子的选择性滴定

- 控制酸度分别滴定：
 - 高酸度下 $\alpha_{Y(H)} > \alpha_{Y(N)}$ 时 α 近似为 $\alpha_{Y(H)}$ 。
 - 低酸度下 $\alpha_{Y(H)} < \alpha_{Y(N)}$ 时 α 近似为 $\alpha_{Y(N)}$ 。
 - 混合金属离子分步滴定的可能性：要求 $E_t \leq 0.1\%$ ，则 $\Delta \lg(cK) \geq 6.0$ 时可分布滴定。
 - Zn^{2+} ， Mg^{2+} 分别测定：注意颜色干扰，取一份调 pH = 5.5 用 XO 测定 $c(Zn)$ ，再取一份调 pH = 10 用 EBT 测定 $c(Zn + Mg)$ 。
- 使用掩蔽剂的选择性滴定：（ $\Delta \lg K < 6.0$ ）
 - 络合掩蔽法：加掩蔽剂 A 降低 $[N]$ 。 $\lg \alpha_{N(A)}$ 又称掩蔽指数，其值越大，掩蔽效果越好。掩蔽剂与干扰离子络合稳定， β_i 大， $c(A)$ 大且 pH 合适。不能干扰待测离子。
 - 氧化还原掩蔽法：如 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 后与 EDTA 络合稳定常数显著降低。
 - 沉淀掩蔽法：如调整 pH 生成氢氧化物沉淀。
 - 用其它氨羧络合剂滴定。

4.4 络合滴定的方式与应用

- 各种滴定方式：
 - 直接滴定法：方便、准确。
 - 返滴定法：被测 M 与 Y 反应慢，易水解，封闭指示剂。返滴定法并不能解决反应完全度的问题。
 - 析出法：多种组分存在，欲测其中一种。
 - 置换法：被测 M 与 Y 的络合物不稳定。
 - 间接滴定法：测非金属离子；被测 M 与 Y 的络合物不稳定。
- EDTA 标准溶液的配制与标定：常用基准物质标定配制的溶液。
 - 水质量的影响： Fe^{3+} ， Al^{3+} 等封闭指示剂，难以确定终点； Pb^{2+} ， Zn^{2+} ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 等消耗滴定剂，影响准确度。

第 5 章 氧化还原滴定法

5.1 氧化还原反应的方向和程度

- 由电对电位 $\varphi(Ox / Red)$ 的高低判断反应方向。
- 可逆电对：能很快地建立氧化还原平衡，实际电位遵从 Nernst 方程式，电化学扫描曲线重合。
- 条件电位： $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\gamma(Ox)\alpha(Red)}{\gamma(Red)\alpha(Ox)} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$ ，前两项构成 $\varphi^{\ominus'}$ 。影响因素：
 - 离子强度影响（ $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ）；
 - 生成沉淀的影响（1 mol/L HCl 中 Ag 可做还原剂）；
 - 生成络合物的影响（ Fe^{3+} / Fe^{2+} ，一般氧化态形成的络合物更稳定电位降低，邻二氮菲为特例）；
 - 溶液酸度的影响。
- 氧化还原反应进行的程度：考虑反应 $a Ox_1 + b Red_2 = b Red_1 + a Ox_2$ ，条件常数 K' 。
- 反应达到平衡时 $\varphi_1 = \varphi_2$ ，整理得 $\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'})p}{0.0592}$ ，其中 p 为电子转移数 n_1 、 n_2 的最小公倍数。
- 对于滴定反应，欲使反应的完全度 $\geq 99.9\%$ 时：

- $n_1 = n_2 = 1$ 时, 需满足 $K' \geq 10^6$, $\Delta\varphi^{\ominus'} = 0.35 \text{ V}$ 。
- $n_1 = 1, n_2 = 1$ 时, 需满足 $K' \geq 10^9$, $\Delta\varphi^{\ominus'} = 0.27 \text{ V}$ 。
- $n_1 = n_2 = 2$ 时, 需满足 $K' \geq 10^6$, $\Delta\varphi^{\ominus'} = 0.18 \text{ V}$ 。
- $\Delta\varphi^{\ominus'} > 0.4 \text{ V}$, 反应就能定量进行。

5.2 氧化还原反应的速率

- 浓度的影响。
- 温度的影响。
- 自动催化反应: 由于生成物本身引起催化作用的反应。
- 诱导反应:
 - Fe^{2+} 存在时, 加快 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应。
 - 防止溶液: $\text{MnSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, 其中 Mn(II) 催化促使中间体成为 Mn(III) ; H_3PO_4 与 Mn(III) 络合, 降低 $\varphi^{\ominus'}(\text{Mn(III)/Mn(II)})$, 提高反应的酸度。

5.3 氧化还原滴定

- 氧化还原滴定曲线: 以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 为例, $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ 。
 - 计量点前: Ce^{4+} 未知, 按 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 计算。
 - 计量点后: Fe^{2+} 未知, 按 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 计算。
 - 计量点时: $\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus'} + n_2\varphi_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2}$ 。
- φ_{sp} 偏向 n 大的电对一方。氧化还原滴定体系受浓度变化影响较小。
- 氧化还原滴定指示剂:
 - 自身指示剂: 自身带有颜色, 如 KMnO_4 。
 - 特殊指示剂: 如淀粉与 I_2 生成深蓝色吸附化合物; $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{FeSCN}^{2+}$ 。
 - 氧化还原指示剂: 常用指示剂为二苯胺磺酸钠 (适合在还原剂溶液中, 以氧化剂滴定)、邻二氮菲亚铁。
- 氧化还原滴定的预处理: 将被测物预先处理成便于滴定的形式。例:
 - $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{Ag}^+]{\Delta} \text{MnO}_4^-$ 。
 - 铬铁矿中铬含量的测定: $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{NaOH}} \text{CrO}_4^{2-} + \text{Fe(OH)}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 再加入 Fe^{2+} 滴定。
 - $\text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{Sn}^{2+}, \text{Ti}^{3+}$, 再加入 Fe^{3+} 或 I_2 滴定。
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \xrightarrow[\Delta]{\text{SnCl}_2} \text{Fe}^{2+}$, 再加入 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定。
- 预氧化剂和预还原剂的选择:
 - 定量氧化或还原。
 - 有一定的选择性: 例钛铁矿中 Fe 的测定, 不能用 Zn 作还原剂。
 - 过量的氧化剂或还原剂易除去: 如 H_2O_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加热分解, NaBiO_3 过滤除去, $\text{Sn}^{2+} + \text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{Sn}^{4+}$ 。

5.4 常用氧化还原滴定法

- 高锰酸钾法: 强酸性 ($\text{pH} \leq 1$) 下 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\varphi = 1.51 \text{ V}$ 。强碱性 (

pH ≥ 14) 下 $\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$, $\varphi = 0.56 \text{ V}$ 。

- KMnO_4 不是标准物质, 其标准溶液需要标定。粗称 KMnO_4 溶于水, 微沸约 1 h 使还原物质充分氧化, 之后用玻璃砂漏斗滤去 MnO_2 , 置于棕色瓶暗处保存, 用前标定。基准物质: $\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, 开始时反应慢, 随着 Mn(II) 的产生, 反应越来越快。条件: 温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$ (低温反应慢, 高温 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解), 酸度约 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 介质 (低酸度生成 MnO_2 , 高酸度 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解), 滴定速度先慢后快 (快则 KMnO_4 来不及反应而分解)。
- 滴定方法: 直接滴定法, 间接滴定法 (能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量反应生成沉淀的金属); 返滴定法。 Mn^{2+} 与 MnO_4^- 不能共存, KMnO_4 不能被滴定。
- 重铬酸钾法: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^\ominus = 1.33 \text{ V}$ 。
 - 优点: 纯、稳定、直接配置、氧化性适中、选择性好。缺点: 有毒, 浓度稀时需扣除空白。
 - 应用: 铁的测定 (典型反应), 利用与铁的反应测定其他物质。
 - 测定铁: 典型反应, 可用此反应测定其他物质。 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO} \xrightarrow[\text{HCl}, \Delta]{\text{SnCl}_2} \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$, 剩余的 Sn^{2+} 用过量的 HgCl_2 滴定至 Hg_2Cl_2 , Fe^{2+} 加 S-P 混酸后用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定。指示剂为二苯胺磺酸钠 (无色至紫色), 终点: 浅绿至紫红。滴定前应稀释。
- 碘量法: $\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$, $\varphi^\ominus = 0.545 \text{ V}$, 指示剂为淀粉。
 - 直接碘量法: 直接滴定强还原剂。
 - 间接碘量法: 用 I^- 的还原性测氧化性物质, 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液滴定反应生成的 I_2 。
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\varphi^\ominus = 0.09 \text{ V}$, 弱酸性至弱碱性。高酸度下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解, 高碱度下 I_2 歧化。
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液配制: 蒸馏水煮沸冷却后溶解 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 加入少许 Na_2CO_3 贮于棕色玻璃瓶, 用前标定。
 - 应用:
 - 碘量法测定铜 (间接碘量法): $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ 用 NH_3 中和生成絮状物沉淀, 调节 pH 后加入 NH_4HF_2 消除干扰, Cu^{2+} 加过量 KI , 用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定至浅黄色, 加淀粉至深蓝色, 再加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定至浅蓝色, 加 KSCN 至蓝色, 再用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定至粉白色。
 - 测定无氧化还原性物质 (间接滴定): 例如测定 SO_4^{2-} , 方程式

$$\text{SO}_4^{2-} + \text{BaCrO}_4 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{滤洗}}$$
 碘量法测定。 $n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 : 3$ 。
 - 卡尔·费歇尔法测水: 原理: I_2 氧化 SO_2 需定量的水: $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ 。
 - 碘量法测定葡萄糖含量 (返滴定法): 摩尔比: $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^- + \text{I}^-$, 其中
 $\text{IO}^- + \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, 过量 IO^- 与 OH^- 反应生成 $\text{IO}_3^- + 2\text{I}^-$, 再加 H^+ , H^+ 生成 I_2 。
 - 溴酸钾法测定苯酚: $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{OHBr}_3 + 3\text{HBr}$, 过量 Br_2 氧化 I^- 至 I_2 。

第 6 章 沉淀重量法与沉淀滴定法

6.1 沉淀的溶解度及其影响因素

- $MA(s) \rightleftharpoons MA(aq) \rightleftharpoons M^+ + A^-$ ，溶解度 $S = S^0 + [M^+]$ ，其中 S^0 为分子溶解度 $[MA](aq)$ 。一般 S^0 较小可忽略， $HgCl_2$ 是特例。
- 溶度积常数 $K_{sp} = \frac{K_{sp}^\ominus}{\gamma(M)\gamma(A)}$ 。条件溶度积常数 $K'_{sp} = K_{sp}\alpha_M\alpha_A$ 。
- 影响 S 的因素：盐效应：增大溶解度。同离子效应：减小溶解度；加过量沉淀剂是降低溶解度的最方便有效的方法，可挥发性沉淀剂过量 50~100%，非挥发性沉淀剂过量 20~30%。酸效应、络合效应：增大溶解度。

6.2 沉淀重量法

表 2 沉淀重量法分析过程

被测物	溶解	加入沉淀剂	沉淀形	陈化	滤洗	烘（烧）	称量形
	→	→		→	→	→	

表 3 沉淀的不同类型及其制备条件控制

沉淀类型		
晶形沉淀	无定形沉淀	
	凝乳状	胶体
CaC_2O_4 、 $BaSO_4$ 、 $MgNH_4PO_4$	$AgCl$	$Fe(OH)_3$
颗粒直径 0.1~1 μm	0.02~0.1 μm	< 0.2 μm

- 通过称量物质的质量进行分析的方法。测定时，通常先用适当的方法使被测组分与其他组分分离，然后称重，由称得的质量计算该组分的含量。
- 准确测定的要点：完全沉淀（溶解损失可忽略）；纯度高（防污染、防变化）；质量精准、组成确定。
- 对沉淀形的要求：沉淀的 S 小，溶解损失应 < 0.1 mg（该沉淀的定量沉淀）；沉淀的纯度高（不该沉淀的不沉淀，杂质少）；便于过滤和洗涤（颗粒较大、晶形好）。
- 对称量形的要求：组成恒定（定量的基础）；稳定（量准确）；摩尔质量大（称量误差小，对少量组分测定有利）。为便于操作，晶形沉淀 < 0.5 g，胶状沉淀约 0.2 g。
- 沉淀玷污的原因及提高纯度的方法
 - 吸附共沉淀（服从吸附规则）：是胶体沉淀不纯的主要原因，洗涤。
 - 包藏共沉淀（服从吸附规则）：是晶形沉淀不纯的主要原因，陈化或重结晶。
 - 混晶共沉淀：预先将杂质分离除去。
 - 后沉淀（主沉淀形成后，“诱导”杂质随后沉淀下来）：缩短沉淀与母液共置的时间。
 - 吸附规则：溶解度小（解离度小）、电荷多、浓度大的优先被吸附。
- 称量形的获得：
 - 过滤：定量滤纸或玻璃砂漏斗。
 - 洗涤：倾泻法，少量多次。 S 大的（如 $BaSO_4$ ）：稀沉淀剂洗，再水洗； S 小但不易成胶体的，水洗，易成胶体的，稀、易挥发的电解质洗。

- 烘干或灼烧：获得固定组成的称量形。烘干：温度低，用玻璃砂漏斗，如 AgCl ，丁二酮肟镍；微波：干燥快，用玻璃砂漏斗；灼烧：温度高，瓷坩埚 [铂坩埚 (HF)]。
- 恒重称量：滤器的恒重条件要与沉淀物的相同。
- 重量分析法的特点：
 - 优点： $E_r = 0.1\% \sim 0.2\%$ ，准确，不需要标液。缺点：慢，繁琐。
 - 测量 P、S、Si、Ni 等的仲裁分析仍用重量法。

6.3 沉淀滴定法

- 银量法： $\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX} \downarrow$ ，可测 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 Ag^+ 。
- 沉淀滴定法应用较少的主要原因：沉淀不完全；沉淀的表面积大吸附现象严重；沉淀的组成不恒定；合适的指示剂少；达到平衡的速度慢；共沉淀现象严重。
- 沉淀滴定曲线（以 Ag^+ 滴定 Cl^- 为例，求 pAg ）：
 - 计量点前：按剩余 Cl^- 计；计量点后：按过量 Ag^+ 计。浓度增大 10 倍，突跃增加 2 个 pAg 单位。由于溶液浓度较低，在化学计量点前后 AgCl 沉淀的溶解不可忽略不计。简化计算的浓度条件： $[\text{Cl}^-] > 20 [\text{Ag}^+]$ ，即 $c > 0.16 \text{ mol/L}$ 。
 - 计量点时： $\frac{1}{2} \text{p}K_{\text{sp}}$ 。
- 由于溶液浓度较低，在化学计量点前后， AgCl 沉淀的溶解已不再可以忽略不计。
- Mohr 法测定 Cl^- 和 Br^- ：指示剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ，滴定剂 AgNO_3 。实验确定 $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0.005 \text{ mol/L}$ （5 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 1 mL， $E_t = +0.08\%$ ）。
 - $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$ ；当溶液有 NH_3 时 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.2$ 。
 - 优点：直接，简单，准确。可用反滴定法测定 Ag^+ 浓度。缺点：选择性差，干扰大。
- Volhard 法（酸度大于 0.3 mol/L 的 HNO_3 介质）：指示剂 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 。一般情况下 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ep}} = 0.015 \text{ mol/L}$ （40%铁铵矾 1 mL）
 - 直接法：滴定剂 NH_4SCN ，被测物 Ag^+ 。
 - 反滴定法：被测物 X^- ，用定量过量的 Ag^+ 与 X^- 反应，剩余 Ag^+ 用 SCN^- 定量滴定。
 - 滴定 C^- 时，到达终点，振荡，红色退去（沉淀转化）。措施：过滤除去 AgCl 沉淀；加硝基苯（有毒）包住 AgCl ， $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 以减少 $[\text{SCN}^-]_{\text{ep}}$ （改进的 Volhard 法）。
- Fajans 法（吸附指示剂法）：
 - Ag^+ 滴定 Cl^- ：指示剂荧光黄。计量点前 Cl^- 吸附 AgCl ， Fl^- 不吸附，溶液为指示剂本身的颜色（黄绿色）。计量点后 Ag^+ 与 Fl^- 吸附，结构变形而表现为粉红色。
- 标准溶液的配制与标定：
 - AgNO_3 （棕色瓶保存）：纯品直接配制，粗配后用 NaCl 标液标定其浓度。
 - NaCl （工作基准或优级纯）：高温电炉中于 550°C 干燥 2 h；或置于瓷坩埚中，在石棉网上用天然气灯加热。
 - NH_4SCN ：以 AgNO_3 标液，Volhard 法标定。

第 7 章 紫外 - 可见吸光光度法

- 仪器分析方法：
 - 光学分析法：基于电磁辐射与物质的相互作用。

- 电化学分析法：依据物质的电化学性质及其变化。
- 质谱分析法：按质荷比 (m/Z) 大小。
- 热分析法：通过加热过程产生的物理、化学变化。
- 放射化学分析法：利用放射性同位素与核辐射测量。
- 分离方法：气相色谱、液相色谱、毛细管电泳、微流控芯片。
- 光谱法：分子光谱法、原子光谱法。以光的吸收、发射等作用而建立的分析方法，通过检测光谱的波长和强度来进行定性和定量的方法。分子光谱是对被分子吸收的光或分子所发出的光进行分光得到的光谱，它是分子内部运动的反映。非光谱法：折射法，浊度法，旋光法。不以光的波长为特征讯号。
- 分子光谱：吸光：紫外-可见、红外。发光：荧光、磷光。

7.1 吸光光度法的基本原理

- 吸光光度法是基于被测物质的分子对光具有选择性吸收的特性而建立的分析方法。分子发生能级跃迁所需的能量与照射分子的外界光的能量之间匹配。
- 光谱区：近紫外 200 ~ 380 nm，可见光 380 ~ 780 nm。
- 有机化合物的紫外-可见吸收光谱：有机化合物中的共价键有 σ 键和 π 键。 σ 键和 π 键成键轨道表示为 σ 和 π ，反键轨道则表示为 σ^* 和 π^* 键。此外，O、S、N 和 X 等杂原子还有未成键的孤电子对，称为 n 电子。主要产生四种跃迁， ΔE 大小顺序为 $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ 。
 - 烷烃 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ，吸收波长太短，不能用紫外吸收光谱研究。
 - 非共轭的不饱和化合物：吸收带在远紫外区。化合物中含杂原子时 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带在近紫外区，但吸收强度弱。
 - 含共轭体系的脂肪族化合物及芳香族化合物：存在共轭体系时能级差变小。吸收带红移，吸收强度增强，是紫外吸收光谱法研究的重点。
- 有机物分子具有紫外-可见吸收性质必要条件：分子中含不饱和基团。
 - 生色团：含有 π 键的不饱和基团，如 $-\text{N}=\text{N}-$ ， $-\text{N}=\text{O}$ 等（共轭双键）。
 - 助色团：一些含有 n 电子的基团本身不能生色，但与生色团相连时发生 $n-\pi$ 共轭作用，增强生色团生色能力，如 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{X}$ 等（孤对电子）。
- 金属配合物的紫外-可见吸收光谱：生色机理主要有三种：
 - 配体微扰的金属离子 $d-d$ 电子跃迁和 $f-f$ 电子跃迁： ϵ 很小，对定量分析意义不大。
 - 金属离子微扰的配体内电子跃迁：与成键性质有关，若静电引力结合，变化一般很小。若共价键和配位键结合，则变化非常明显。
 - 电荷转移吸收光谱：在吸光光度法中具有重要意义。分子中金属离子轨道上的电荷吸收光能后转移到配体的轨道上，或按反方向转移，这种跃迁称为电荷转移跃迁，所产生的吸收光谱称为荷移光谱。本质上属于分子内氧化还原反应。 ϵ 一般都较大 (10^4 左右)，适于微量金属的检测。例： Fe^{3+} 与 SCN^- 形成血红色配合物，在 490 nm 处有强吸收峰。实质是 $[\text{Fe}^{3+}-\text{SCN}^-]^{2+} \xrightarrow{h\nu} [\text{Fe}^{2+}-\text{SCN}]^{2+}$ 。
- 分子光谱的产生和特点：物质分子内部 3 种运动形式及其对应能级：
 - 电子相对原子核的运动：电子能级 E_e 。50 ~ 1000 nm，紫外可见。
 - 原子核在其平衡位置附近的相对振动：振动能级 E_v ，红外。
 - 分子本身绕其重心的转动：转动能级 E_r ，微波、远红外。
- 紫外-可见吸收光谱： $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ 。溶液中的分子吸收一定能量的光发生电子能级的跃迁，

伴随着分子振动能级和转动能级的跃迁。呈现带状光谱。

- 溶液中溶质分子对光的吸收与吸收光谱：浓度增加，最大吸收波长不变。
- 光吸收基本规律： $A = \lg \frac{I_0}{I_t} = kbc$ ，当一束平行单色光通过均匀、透明的吸光介质时，其吸光度与吸光质点的浓度和吸收层厚度的乘积成正比。透光率 $T = 10^{-A}$ 。
 - 吸光系数 k ：当 c 的单位为 g/L 时，用 a 表示。当 c 的单位用 mol/L 时，用 ϵ 表示，称为摩尔吸光系数。当 c 的单位用 g/100 mL 表示时，用 $E_{1\text{ cm}}^1\%$ 表示，称为比吸光系数。
 - 使用条件：单色光，应选用 λ_{\max} 处或肩峰处测定；吸光质点形式不变，离解、络合、缔合会破坏线性关系，应控制条件（酸度、浓度、介质等）；稀溶液，浓度增大，分子之间作用增强。
- 吸光度的加和性与吸光度的测量： $A = \sum_{i=1}^n A_i$ 。用参比溶液调 $T = 100\%$ ($A = 0$)，再测样品溶液的吸光度，即消除了吸收池对光的吸收、反射，溶剂、试剂对光的吸收等。

7.2 光度分析的方法和仪器

- 光度分析的几种方法。
 - 目视比色法：方便、灵敏，但准确度差。常用于限界分析。
 - 光电比色法：通过滤光片得一窄范围的光（几十 nm）。吸收滤光片：只允许指定的窄范围波长光通过，其他波长的光均被吸收。选择滤光片的原则：滤光片透光率最大的光是溶液吸收最大的光，即滤光片的颜色与有色溶液的颜色互补。
- 吸光光度法和分光光度计：通过棱镜或光栅得到一束近似的单色光。波长可调，故选择性好，准确度高。基本组成：光源 – 单色器 – 吸收池 – 检测系统。
 - 光源：发出所需波长范围内的连续光谱，有足够的光强度，稳定。
 - 单色器：将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置。棱镜：依据不同波长光通过棱镜时折射率不同。
 - 光栅：平面透射光栅、反射光栅。利用光通过光栅时发生衍射和干涉现象而分光。
 - 吸收池（比色皿）、检测器、检流计（指示器）。
- 分光光度计的基本类型：
 - 单光束分光光度计。
 - 双光束分光光度计：消除光源强度变化的影响。

7.3 吸光光度法的灵敏度与准确度

- 灵敏度的表示方法：
 - 摩尔吸光系数 ϵ ，越大灵敏度越高， $< 10^4$ 为低灵敏度， $10^4 \sim 10^5$ 为中等灵敏度， $> 10^5$ 为高灵敏度。
 - 桑德尔灵敏度：截面积为 1 cm^2 的液层在一定波长或波段处测得吸光度为 0.001 时所含物质的量。
$$S = \frac{M}{\epsilon}, S \text{ 小灵敏度低。} \epsilon \text{ 相同的物质 } M \text{ 越小灵敏度越高。}$$
- 准确度：仪器测量误差。不同浓度时仪器读数误差 ΔT 引起的测量误差不同。
$$E_r = \frac{dc}{c} = \frac{0.434dT}{T \lg T}, \text{ 当 } T \lg T \text{ 最大时误差最小。算得 } T = 36.8\%, A = 0.434.$$

7.4 显色反应与分析条件的选择

- 显色剂：无机显色剂 SCN^- ， $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。有机显色剂：邻二氮菲、PAR 等。

- 显色剂的选择：灵敏度高， $\epsilon > 10^4$ ；选择性好；显色剂在测定波长处无明显吸收，对照性好， $\Delta\lambda_{\max} > 60 \text{ nm}$ ；反应生成的有色化合物组成恒定，稳定；显色条件易于控制，重现性好。
- 显色条件的确定：
 - 显色剂用量：（见图 1）

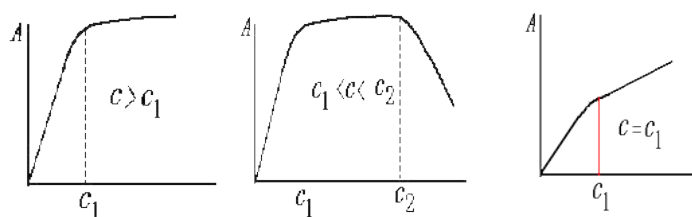


图 1 显色剂用量

- 显色反应酸度：邻二氮菲-亚铁反应完全度与 pH 的关系。
- 显色温度及显色时间
- 另外，还有介质条件、有机溶剂、表面活性剂等。
- 测定中的干扰以及消除方法：
 - 化学法：如测 Co^{2+} （ Fe^{3+} 杂质），掩蔽法，用 NaF 络合或 Sn^{2+} 还原；测 Co^{2+} （多种金属），利用钴试剂 R；测 Fe^{3+} （ Cu^{2+} 杂质）：控制 pH。如不能通过控制酸度和掩蔽的办法消除干扰，则需采取分离法。
 - 物理法：选择适当测定波长。
- 选择适当参比溶液：
 - 仅络合物有吸收，溶剂作为参比，如邻二氮菲- Fe^{2+} 。
 - 显色剂或其他试剂有吸收，试剂空白作对比，如邻二氮菲光度法测 LiCO_3 中的 Fe，参比溶液为不含 LiCO_3 样品的所有试剂。
 - 待测液有吸收，试样空白做参比。
 - 干扰组分与显色剂有反应干扰组分与显色剂有反应，又无法掩蔽消除时又无法掩蔽消除时：掩蔽被测组分，再加入显色剂，作参比；加入等量干扰组分到空白溶液中，作参比。

7.5 吸光光度法应用于定量分析

- 单一组分的测定：工作曲线法（校准曲线法）。
 - 金属离子：Fe-phen, Ni-丁二酮肟, Co-钴试剂。
 - 磷的测定：磷钼酸铵。

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 12\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$$
，产物磷钼黄 ϵ 小。用 Sn^{2+} 还原后得磷钼蓝 ϵ 大。
 - 紫外吸收法测核酸含量、蛋白质含量。
 - 氨基酸测定：茚三酮法（紫色化合物）。
 - 蛋白质测定：溴甲酚绿、考马斯亮蓝。
- 多组分的测定：
 - 在 λ_1 处测组分 x，在 λ_2 处测组分 y。
 - 在 λ_1 处测组分 x，在 λ_2 处测总吸收，扣除 x 吸收可求 y。
 - x, y 不能直接测定，解二元一次方程组。

- 光度滴定：如 NaOH 滴定对硝基酚、间硝基酚。
- 络合物组成的测定：
 - 摩尔比法：固定 c_M 改变 c_R 。
 - 等摩尔连续变化法： $c_M + c_R = \text{常数}$ 。
- 一元弱酸解离常数的测定： $HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$ ，HL 和 L 的颜色不同。配制一系列 c 相同，pH 不同的溶液，测 A 。

第 9 章 其它常用仪器分析方法

9.1 分子荧光和磷光分析法

- 光致发光的基本原理：荧光现象的发现。
- 最大激发波长 λ_{ex} ，最大发射波长 λ_{em} 。
- 荧光光谱的特点：
 - Stokes 位移：分子荧光的发射峰相对于吸收峰位移到较长的波长（对多光子激发不适用）。
 - 荧光发射光谱的形状与激发波长的选择无关。
 - 镜像规则：荧光发射光谱和它的吸收光谱呈镜像对称关系。
- 荧光与分子结构的关系：
 - 跃迁类型：激发： $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \pi^*$ ；发射： $\pi^* \rightarrow \pi$ ， $\pi^* \rightarrow n$ 。与 $n \rightarrow \pi^*$ 相比， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 ϵ 大 100~1000 倍，寿命较短，通过系间窜跃至三重态的速率也较小，荧光效率较高。
 - 共轭类型： $\pi \rightarrow \pi^*$ ，芳香族化合物、五元杂环上取代苯基。共轭体系越大，越易产生荧光，荧光效率也增大，且荧光光谱红移。
 - 刚性结构和共平面效应：如酚酞和荧光黄。
 - 取代基的作用：给电子基增强荧光，吸电子基减弱甚至熄灭荧光，作用小的取代基影响不明显。取代基之间若发生氢键，增强分子平面性和刚性会加强荧光。
- 荧光分析法的定量基础：在稀溶液中 $F = 2.3K\phi\epsilon bcI_0$ ，其中 ϕ 是荧光物质的荧光效率（量子产率）， ϵ 是荧光物质的吸光系数， b 是液层厚度， I_0 是入射光强度， K 是检测效率（由仪器决定）。
- 荧光强度的主要影响因素：
 - 浓度：稀溶液 $F \propto c$ ($\epsilon bc \leq 0.05$)。高浓度时，荧光物质发生自熄灭和自吸收现象，使 F 与 c 不呈线性关系。
 - 光源： $F \propto I_0$ ，应强大、稳定。
 - 温度： T 低， ϕ 增加。
 - 酸度
- 测定方法：标准曲线法。确定 λ_{ex} 和 λ_{em} ；确定适宜的条件：试剂浓度，pH， T ， t 等；以标准曲线作工作曲线；测未知样的荧光强度 F ，根据工作曲线计算荧光物质的浓度。
- 荧光光度计：荧光光度计转一个直角。
 - 激发光源：能够在紫外-可见光区连续发光，常用氙灯、高压汞灯或激光光源。
 - 样品池：石英池，四壁透明。
 - 单色器：两组光栅单色器，分置于样品池前后。
 - 检测器：光电池或光电倍增管，与激发光成直角的方向检测荧光。
- 与分光光度法比较：灵敏度高，测定下限 $0.1 \sim 0.001 \mu\text{g/mL}$ ，比分光光度法高 2~4 个数量级。在黑背景检

测，光源的强度大。

- 荧光测定的选择性：选择性高。适当选择激发光的波长和荧光测定的波长；应用荧光寿命的差别——时间分辨技术。
- 荧光光度法的应用：生物化学分析，生理医学研究，临床检测。
 - 直接测定能产生荧光的物质。带苯环的氨基酸：色氨酸、酪氨酸、苯基丙氨酸。
 - 测定能与荧光试剂反应生成荧光化合物的物质。荧光生色团标记蛋白质，研究蛋白质的结构；致癌物同核酸结合常引起显著的荧光；无机离子（ Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Be^{+} 等）可同试剂形成荧光络合物。
 - 荧光熄灭法测定猝灭剂： Ni^{2+} 对 Al-PAN 络合物有荧光猝灭作用，可测 Ni^{2+} ($6 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$)。

期末总结

1 络合、氧化、沉淀溶解平衡的基本知识

- 络合滴定中的平衡关系
- 氧化还原平衡处理思路
- 沉淀溶解平衡处理思路

2 络合、氧化、沉淀滴定分析方法

- 滴定曲线
 - 酸碱滴定 pH、络合滴定 pM' ，沉淀滴定 pAg ，氧化还原滴定 $\varphi'(V)$
 - 滴定突跃大小的影响因素：反应完全度和浓度、条件电位差和电子转移数
 - 络合滴定终点误差的计算：准确滴定所需的条件 $\lg c_{\text{sp}} \cdot K'(\text{MY}) \geq 6.0$
 - 氧化还原滴定的计算：基本单元法、摩尔比法
- 指示剂
 - XO、EBT（缓冲溶液的选择）、淀粉、二苯胺磺酸钠、邻二氮菲亚铁、 K_2CrO_4 、铁铵矾、荧光黄
- 滴定方式
 - 直接滴定法、返滴定法、间接滴定法、置换滴定法、析出法
 - 要求：能读懂题目的滴定方式，正确计算结果；会设计实验方案（各章思考题作业）
- 标准溶液的配制与标定
 - EDTA、 AgNO_3 、 NH_4SCN 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 I_3^- 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液
 - 直接法和标定法
 - 常用的基准物质、标定条件和指示剂
- 水质对滴定分析的影响
 - 络合滴定：水中金属离子的影响。

3 吸光光度法

- 了解溶液中分子对光的吸收——吸收曲线（定性分析的依据）
- 掌握光吸收基本定律——朗伯-比尔定律： $A = \epsilon bc = -\lg T$ （定量分析的基础）
- 吸光度的测量与定量分析：参比溶液的选择、测量误差的减小。
- 应用：酸碱离解常数的测定。

除非另有声明，本网站采用“知识共享署名-非商业性使用-相同方式共享 4.0 国际许可协议”进行许可。



© 2017 - 2021 来自 Xzonn 的小站 · 关于本站 · RSS · 源代码